

# **Ternary rare earth oxide catalyst**

**Publication number:** CN1316296 (A)

**Publication date:** 2001-10-10

**Inventor(s):** HERRY RONALD G [US]; SHI-YAO LI [US] +

**Applicant(s):** FORD GLOBAL TECH INC [US] +

**Classification:**






- international: **B01D53/94; B01J23/56; B01J23/63; B01J35/00; B01J37/02; B01J37/04; B01D53/94; B01J23/54; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01D53/94; B01J23/63; B01J37/02**

- European: **B01D53/94K2C; B01J23/63; B01J35/00B; B01J37/02M8; B01J37/04**

**Application number:** CN20011002603 20010202

**Priority number(s):** US20000496527 20000202

**Also published as:**

 CN1167501 (C)  
 EP1121979 (A1)  
 EP1121979 (B1)  
 US6569392 (B1)  
 JP2001232200 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for CN 1316296 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 1121979 (A1)**

The invention is a method of manufacturing a three-way catalyst and the catalyst as well as its use for treating exhaust gas generated by a gasoline internal combustion engine. The catalyst composition comprises a mixture of particles of three different materials. More specifically, it includes a mixture of calcined ceria/zirconia particles impregnated with platinum together with palladium, other calcined ceria/zirconia particles impregnated with only rhodium precious metal, and alumina particles not impregnated with precious metal.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/63

B01J 37/02 B01D 53/94

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01102603.0

[43]公开日 2001 年 10 月 10 日

[11]公开号 CN 1316296A

[22]申请日 2001.2.2 [21]申请号 01102603.0

[30]优先权

[32]2000.2.2 [33]US [31]09/496,527

[71]申请人 福特环球技术公司

地址 美国密歇根

共同申请人 中国科学院大连化学物理研究所

[72]发明人 罗纳德·G·赫尔利 李 军

李时瑶

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 三元稀土氧化物催化剂

[57]摘要

本发明是关于一种三元催化剂的制备方法、该催化剂及其用于处理汽油内燃机所产生的尾气的用途。催化剂组合物中包括三种不同材料颗粒的混合物。具体地讲,它包括如下混合物:经过煅烧的浸渍有铂和钯的氧化锆/氧化铈颗粒、另外的经过煅烧的只浸渍贵金属铈的氧化锆/氧化铈颗粒以及不浸渍贵金属的氧化铝颗粒。

ISSN 1008-4274

## 权利要求书

1、一种制备用于在基体上进行沉积的三元催化剂湿涂覆层的方法，所说的催化剂用于处理在接近化学计量 A/F 比下运转的汽油发动机的、含烃、一氧化碳和氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 的尾气，该方法的步骤包含将下述颗粒混合在一起：

(a) 经过锻烧的氧化铈/氧化锆颗粒，其 Ce:Zr 原子比为 20: 1~1: 1，并且以浸渍过的颗粒重量计，浸渍有 1~20wt% 的、基本上为铂 (Pt) 和钯 (Pd) 的两种贵金属；

(b) 经过锻烧的氧化铈/氧化锆颗粒，其 Ce:Zr 原子比为 20: 1~1: 1，并且以浸渍过的颗粒重量计，浸渍有 1~20wt% 的、基本上只为铑 (Rh) 的贵金属；

(c) 平均粒径小于  $5\mu\text{m}$  的  $\gamma$ -氧化铝颗粒；

上述三种颗粒按一定量混合，使得催化剂组合物中贵金属 Pt: Pd: Rh 的重量比分别为约 3~10: 3~10: 1，其中含贵金属的颗粒占催化剂组合物的 10~30wt%。

# 说明书

## 三元稀土氧化物催化剂

本发明涉及一种制造低成本、长寿命之三元催化剂的方法，该催化剂用于氧化尾气中的烃类和一氧化碳并还原其中的氮氧化物，所说的尾气是汽油内燃机在接近化学计量 A/F 比下运转时所产生的。更具体地讲，所说的催化剂是由包含将三种氧化物材料的颗粒混合的方法制得的，这三种颗粒分别为浸渍铂和钯的氧化铈—氧化锆颗粒、只浸渍贵金属铈的氧化铈—氧化锆颗粒以及不含贵金属的  $\gamma$ -氧化铝颗粒。

在机动车的尾气系统中，采用催化剂将发动机运转过程中产生的一氧化碳、烃类和氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 转化成含有二氧化碳、水汽 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 和氮气的无污染的气体。汽油发动机在化学计量的空气/燃料比下或稍浓的空气/燃料比下运转时，即在约 14.7~14.4 的比例下运转时，含贵金属如铂、钯和铈的催化剂能有效地将所有三种气体同时转化。因而，这样的催化剂经常叫做“三元”催化剂。一般来说，此类催化剂使用相对较高的贵金属含量，以达到较高的转化效率，从而满足许多国家的严格的排放标准。这使得催化剂很昂贵。在那些排放标准不太严格的国家，需要一种能够满足这些不太严格标准但同时不太昂贵的长寿命的催化剂。

我们发现了一种制备长寿命三元催化剂的方法，该方法所制的催化剂中贵金属的含量比常规催化剂低得多，成本也低，但在接近化学计量的条件下，尾气转化效率仍很好。下面将详细讨论本发明的这一方面和其它方面。

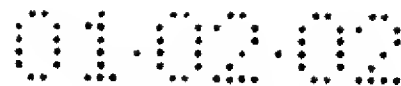
本发明是关于制造长寿命、低成本的三元催化剂的方法，该催化剂可用于处理含有烃类、一氧化碳和氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 的汽油发动机尾气。

催化剂中稀土金属的含量相对较高，而贵金属的含量相对较低，从而降低了催化剂的成本。其制备方法包括将三种不同材料的颗粒混合在一起。第一种颗粒材料 (a) 是经过煅烧的氧化铈/氧化锆颗粒，其 Ce: Zr 原子比为 20: 1~1: 1，并且以浸渍过的颗粒重量计，浸渍有 1~20wt% 的、基本上为铂 (Pt) 和钯 (Pd) 的两种贵金属，优选的贵金属总负载量为 3~8wt%。第二种材料 (b) 是经过煅烧的氧化铈/氧化锆颗粒，其 Ce: Zr 原子比为 20: 1~1: 1，并且以浸渍过的颗粒重量计，浸渍有 1~20wt% 的、基本上只为铑 (Rh) 的贵金属，优选的该贵金属的负载量为 3~8wt%。第三种颗粒 (c) 是平均粒径小于  $5\mu\text{m}$  的  $\gamma$ -氧化铝颗粒。该氧化铝颗粒没有浸渍贵金属。

将这些粉末材料按一定量混合，使得催化剂组合物中贵金属 Pt: Pd: Rh 的重量比为约 3~10: 3~10: 1。浸渍有贵金属的两种颗粒材料占催化材料混合物即三种颗粒混合物的 10~30wt%。当上述的催化材料用湿涂覆法涂覆于基体上时，如通常叫做“催化砖”的蜂窝状基体上时，优选该催化材料混合物占基体加催化材料总重量的约 10~20wt%。以基体例如砖的体积计，负载在基体上的全部贵金属优选为 9~17 克/立方英尺。

本发明的另一个方面则是按照上述公开的方法所制得的催化剂；再一个方面则是用上述催化剂接触处理化学计量比下汽油发动机所产生的尾气的方法。

本发明提供了一种制备长寿命、低成本的三元催化剂的方法，该催化剂可湿涂覆于基体上，如汽车工业中催化转化器中常用的蜂窝状基体上。上述催化剂至少为三种颗粒的混合物，其中两种是负载有贵金属的氧化铈/氧化锆载体，第三种则没有负载贵金属。这种颗粒混合物可以制成淤浆，然后涂覆于基体上。下面将详细讨论这些颗粒和其它方面。



氧化铈/氧化锆颗粒可以用任何技术制成。一种优选的技术包括用含有可溶性锆盐的溶液浸渍氧化铈颗粒，优选的液体为水。可以方便地使用水溶性的锆化合物如其硝酸盐和氯化物或二者的混合物。浸渍之后，颗粒进行干燥，并在空气中煅烧，形成氧化铈/氧化锆颗粒。干燥之后，如在 120℃干燥数小时后，在空气中于较高的温度下如约 600℃下煅烧数小时。煅烧的准确温度和时间不是重要的。下面的实施例给出了本发明某些实施方案下的某些特定的温度和时间。可以认为在空气的存在下进行煅烧时，沉积在氧化铈颗粒上的锆与空气中的氧结合，转化成氧化锆。因而，此处所得的材料为氧化铈/氧化锆。然而，在氧化铈颗粒上可能会有一些锆的形式。这两种形式都是可以接受的，均为本发明的一部分，而且可以认为均包括在此处所用的术语“氧化铈/氧化锆”颗粒中。

这些颗粒不只是氧化铈和氧化锆的物理混合物；可以认为在其晶格中通过氧原子它们是双重化学结合（bichemically）的，因而可以认为它们彼此成为同一氧化物的一部分。另一种形成这些颗粒的方法是金属氧化物的共沉淀，所采用的技术可以是那些本领域熟练人员参照本发明的公开内容所熟知的技术。一般认为，这些颗粒的氧化物晶格中金属原子的邻近性以及优选的氧化物的相对均匀分散，有助于提高 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 转化效率。实施本发明既不需要验证该理论的真实性的，也不需要理解该理论，此处提供该理论只是试图解释本发明催化剂出人意料的优越性能。

从上面公开的内容可以看到，在其优选的实施方案中，这些氧化铈/氧化锆贵金属载体颗粒中含有的铈相对于锆是过量的。也就是说，尽管这些颗粒的 Ce/Zr 原子比在其最宽的实施方案中为 20:1~1:1，优选的比例是 10:1~2:1。如上面所述，氧化铈/氧化锆颗粒“a”用于负载基本上由铂和钯构成的贵金属，而氧化铈/氧化锆颗粒“b”用于负载基本上

只由铈构成的贵金属。因而，铈作为唯一的贵金属负载于不同于负载铂/钯混合物的颗粒之上。对于颗粒“a”和“b”，Ce/Zr 的原子比可以相同，也可以不同，而贵金属在这些颗粒上的负载量也是可以相同或者不同。

为了在氧化铈/氧化锆颗粒上负载贵金属，可以使用任何技术，包括广为人知的用可溶性贵金属前体化合物进行湿浸渍的技术。优选水溶性化合物，包括但不限于硝酸盐及铂的可溶性材料如氯铂酸。正如本领域已知的，在用前体物溶液浸渍湿涂覆层之后，进行干燥和加热，使得前体物分解为其贵金属或贵金属氧化物。也正如该领域所已知的，前体物可以先分解为金属，但在氧气的存在下氧化为其氧化物。尽管上面已经提到了某些贵金属前体物的实例，但这并非是限制性的；结合本发明公开的内容，其它的前体化合物对于本领域的熟练人员是显而易见的。除了这种液相负载法之外，贵金属例如铂也可以用铂的氯化物或其它挥发性铂盐的升华来进行负载，即采用不稳定的铂化合物在 300~500℃ 的温度范围内进行固态交换。根据本发明，可以用于提供贵金属的此类前体化合物的类型没有严格限定。所提供的铂和/或钯可以分别提供，也可以混合提供如采用二者的混合溶液，但在后一种情况下混合物中不能包括铈。相反，正如前面所述，铈应当在前面所述的其它的氧化铈/氧化锆颗粒上单独提供。也就是说，铈浸渍在不是负载铂/钯的、其它的颗粒上。这一点对于本发明很关键。钯的耐硫能力相对较低，而铈对于  $\text{NO}_x$  还原有较好的还原反应能力。因而，铈与铂/钯分开有助于保持催化剂活性，特别是针对  $\text{NO}_x$  的还原活性，这即使在汽油燃料中硫含量相对较高的情况下也是如此。不过，实施本发明既不需要验证这一理论的真实性的，也不需要理解这一理论。

正如上面所公开的，本发明方法提供了长寿命的催化剂，该催化剂含有明显较低的贵金属，因而其成本比常规的高负载量三元贵金属催化剂低，但能够高效地转化尾气中的成份。据认为这种效果来自于本发明催化剂是由预先制好的含贵金属的颗粒制成的，而不是按常规的方式用一种粉末浸渍上所有的贵金属。在上述后一种常规方式下，贵金属均匀地分散于湿涂覆层中，反应活性位，特别是在实际尾气系统的热作用下，将被包埋住。而在本发明中，贵金属负载在预先锻烧过的颗粒上，从而使得反应活性位保持在易被接近的、暴露在尾气中的表面上。另外，在热作用下，由于预先锻烧的颗粒结构，将产生更多的孔。因而，尾气可以更容易地接近反应活性位，从而使得本发明的催化剂即使在较低的贵金属负载量下仍具有较高的转化效率。正如前面所解释的，实施本发明既不需验证这一理论的真实性的，也不需要理解这一理论，它只不过是试图用来解释本发明的优异性质。

除了上面所述的负载有贵金属的氧化铈/氧化锆颗粒外，本发明催化剂的颗粒混合物中还包括不负载贵金属的氧化铝颗粒。氧化铝颗粒可以只从 $\gamma$ -氧化铝制得，也可以从与其它氧化铝的混合物中制得，而且还可以包含少量的氧化铝的稳定剂。在此领域中，稳定氧化铝以便高温使用，已广为人知。结合本发明公开的内容，本领域的熟练人员可以轻易地选择此类氧化物稳定剂。这些氧化物稳定剂的实例包括热稳定剂如钛、锆或钡的氧化物，而结构稳定剂则包括如钛和钙的氧化物。将氧化铝与这些稳定剂混合，例如通过在淤浆中研磨。催化剂颗粒混合物中氧化铝颗粒粒径最好小于约 5 微米。相反，混合物中氧化铈/氧化锆颗粒具有相对较大的粒径，即在 5 微米至约 100 微米之间，最优选为 10—60 微米。颗粒混合后，如果混合物进行球磨的话，粒径可能会降低。



正如上面所公开的，在催化剂颗粒混合物中存在三种贵金属，即铂（Pt）、钯（Pd）和铑（Rh）。以浸渍过的载体颗粒重量计，即以颗粒重量加以浸渍上去的贵金属重量计，负载于颗粒“a”上的铂/钯贵金属总量为 1~20wt%，优选 3~8wt%。以浸渍过的颗粒重量计，负载于颗粒“b”上的铑也为 1~20wt%，优选 3~8wt%。另一种表达方式为： $(Pt + Pd) / ((Pt + Pd) + Ce/Zr) = 1 \sim 20wt\%$ ，优选为 3~8wt%； $Rh / (Rh + Ce/Zr) = 1 \sim 20wt\%$ ，优选 3~8wt%。

含有这些贵金属的颗粒材料（“a”和“b”）与氧化铝（颗粒“c”）混合，形成催化剂组合物。在催化剂组合物中，Pt: Pd: Rh 的重量比约为 3~10: 3~10: 1。当这种颗粒催化剂组合物湿涂覆于基体上时，在通常应用场合下，含有贵金属的颗粒占湿涂覆层材料的 10~30wt%，即  $((Pt + Pd + Ce/Zr) + (Rh + Ce/Zr)) / ((Pt + Pd + Ce/Zr) + (Rh + Ce/Zr) + \gamma - Al_2O_3) = 10 \sim 30wt\%$ 。而且当其涂覆于基体上时，湿涂覆层材料优选为整个催化剂基体（砖）的约 10~20wt%，即  $((Pt + Pd + Ce/Zr) + (Rh + Ce/Zr) + \gamma - Al_2O_3) / ((Pt + Pd + Ce/Zr) + (Rh + Ce/Zr) + \gamma - Al_2O_3 + \text{基体}) = 10 \sim 20wt\%$ 。以基体的体积计，优选的贵金属总负载量约为 9~17 克/立方英尺。也即， $(Pt + Pd + Rh) / \text{湿涂覆过的基体体积} = 9 \sim 17 \text{ 克/立方英尺}$ 。

在形成催化剂时，将各种颗粒混合在一起，最好在水淤浆中混合，然后涂覆于基体上。例如，将氧化铝颗粒制成水淤浆，然后将在硝酸溶液中的稳定剂如硝酸钡和镁混合。之后该淤浆进行球磨，形成所需粒径大小的氧化铝颗粒，通常小于 5 微米。随后在其中加入浸渍有贵金属的氧化钨/氧化锆颗粒，进行球磨，得到颗粒在淤浆中的均匀混合物。如果需要的话，淤浆的球磨可以连续进行，以减小颗粒的粒径。随着湿涂覆层

颗粒的粒径减小，催化剂接触尾气的效果更好。然后淤浆用水稀释，调整至适合于在基体上进行涂覆的粘度，如约 3000 cp。

正如本领域人员所已知的，催化剂在应用于尾气系统时，要将其沉积于或湿涂覆于基体（机械载体）上，该基体是由高温稳定的、电绝缘材料如堇青石、富铝红柱石等构成。尽管对于本发明的催化剂来说外形不是很重要的，但优选的机械载体是由单块的硅酸铝镁结构（即富铝红柱石）构成。单块结构的表面积优选为每升结构 50~1000 平方米（N<sub>2</sub> 吸附法测定）。网格密度应当根据压力降的限制达到最大，优选为每平方英寸基体结构的截面上有 200~800 个网格。基体可以是任何适当的外形，常用的是单块蜂窝结构、细纤维、波纹箔或层状材料。结合本发明公开的内容，其它的可用于本发明并适用于尾气系统的材料对于本领域的熟练人员是显而易见的。

在基体上涂覆湿涂覆层的技术对于本领域熟练人员来说是熟知的。通常将含混合的金属氧化物颗粒和任选的稳定剂颗粒的淤浆涂覆于基体上，例如通过浸渍或喷雾，之后一般要排出过剩物。然后加热干燥并锻烧涂层，通常在约 700℃ 下锻烧 2~3 小时。锻烧有助于湿涂覆的氧化物涂层形成完整的陶瓷结构。以涂覆过的基体重量计，负载于基体上的贵金属/氧化物湿涂覆层的总量为 10~20wt%。在基体上要得到所需的涂覆厚度/重量，可能需要在基体上湿涂覆数层。以基体的体积计，基体上最好负载 9~17 克/平方英尺的贵金属，更佳负载量范围为 10~15 克/平方英尺。

本发明催化剂可以用于机动车辆尾气系统对排放物进行处理，氧化其中的烃和一氧化碳，同时还原其中的氮氧化物，以达到所规定的排放标准，如南美国家和亚洲国家的排放标准。在这一类应用场合下，该催化剂足以满足排放标准。在本发明催化剂独自不能达到排放标准的情况

下，例如美国的排放标准，可以将其与其它的控制排放的催化剂结合使用。这样使用的场合之一是在另一种三元催化剂的下游使用本发明催化剂，让其作为单独的一段，或者作为同一转化器中单独一块催化砖。因而，本发明催化剂的应用不受特定场合的约束。

### 实施例 1

(1)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在  $200^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时，然后在  $450^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时，得到直径为  $5\sim 20$  微米、比表面为  $90\text{ m}^2/\text{g}$  的  $\text{CeO}_2$  颗粒。

用 40% 的  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液浸渍上面制得的  $\text{CeO}_2$  颗粒，并于  $60^\circ\text{C}$  下干燥，接着在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 小时，之后在  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 4 小时，得到  $\text{Zr}:\text{Ce}$  原子比为 1:2 的 Zr 改性的  $\text{CeO}_2$  颗粒（颗粒 A-1）。

(2) 以同样的方式用 40% 的  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液浸渍上面制得的  $\text{CeO}_2$  颗粒，并于  $60^\circ\text{C}$  下干燥，接着在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 2 小时，之后在  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 4 小时，但在此所得到的为  $\text{Zr}:\text{Ce}$  原子比为 1:8 的 Zr 改性的  $\text{CeO}_2$  颗粒（颗粒 B-1）。A-1 和 B-1 的直径均为  $5\sim 30$  微米。

用  $\text{RhCl}_3$  水溶液（含 9wt% 的 Rh）浸渍颗粒 A-1，然后在  $120^\circ\text{C}$  干燥 4 小时， $400^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时，之后再于  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 3 小时，得到负载有 7wt% Rh 的颗粒（颗粒 C-1）。

用  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ （含 6wt% 的 Pt）和  $\text{PdCl}_2$ （含 3wt% 的 Pd）的水溶液混合物浸渍颗粒 B-1，然后在  $120^\circ\text{C}$  干燥 4 小时， $400^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时，之后再于  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 3 小时，得到 Pt/Pd 贵金属总负载量为 7wt% 的颗粒（颗粒 D-1）。

100 克  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、130 克  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、150 克  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、40 克  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、60 克  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 、40 克  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、1500 毫升  $\text{H}_2\text{O}$  和 40 毫升  $\text{HNO}_3$  混合后，球磨  $16\sim 20$  小时，得到平均粒径小于 5 微米的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  淤浆（E-1）。

为得到实施例 1 的催化剂组合物，将 500 克 E-1、2.3 克 C-1 和 11.5 克 D-1 混合，并球磨 3 小时，用去离子水稀释，将混合物的粘度调整至约 3000 cp，得到根据本发明实施方案的催化剂。将 400 cpi 蜂窝状基体置于涂覆罐内；所述罐抽空 10 分钟，然后加入混合物，涂覆基体。从基体的通道内轻轻地排出多余的淤浆，然后在 120°C 干燥 2 小时，500°C 下煅烧 1 小时，之后再于 800°C 下煅烧 3 小时。重复上述的涂覆过程，使得涂覆的催化剂中贵金属负载量达 14 克/立方英尺。催化剂于 600°C 下在还原性气氛（ $H_2/N_2$  混合物）中处理 3 小时，以便使用。

## 实施例 2

这是根据本发明实施方案制备催化剂的另一实施例。用  $RhCl_3$  水溶液（含 5wt% 的 Rh）浸渍颗粒 A-1，然后在 120°C 干燥 4 小时，400°C 下煅烧 1 小时，之后再于 600°C 下煅烧 3 小时，得到负载有 5wt% Rh 的颗粒（颗粒 C-2）。

用含 4wt% 的 Pt（来自  $H_2PtCl_6$ ）和含 2wt% 的 Pd（来自  $PdCl_2$ ）的水溶液混合物浸渍颗粒 B-1，然后在 120°C 干燥 4 小时，400°C 下煅烧 1 小时，之后再于 600°C 下煅烧 3 小时，得到 Pt/Pd 贵金属总负载量为 5wt% 的颗粒（颗粒 D-2）。

按照实施例 1 中所述的同样的步骤，制备本实施例的催化剂，得到贵金属负载量达 10 克/立方英尺的涂覆催化剂。

## 实施例 3

这是根据本发明实施方案制备催化剂的又一实施例。用含 9wt% 的 Rh 的水溶液（来自  $RhCl_3$ ）浸渍颗粒 B-1，然后在 120°C 干燥 4 小时，400°C 下煅烧 1 小时，之后再于 600°C 下煅烧 3 小时，得到负载有 7wt% Rh 的颗粒（颗粒 C-3）。

用含 6wt% 的 Pt (来自  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 和含 3wt% 的 Pd (来自  $\text{PdCl}_2$ ) 的水溶液混合物浸渍颗粒 A-1, 然后在 120°C 干燥 4 小时, 400°C 下煅烧 1 小时, 之后再于 600°C 下煅烧 3 小时, 得到 Pt 和 Pd 贵金属总负载量为 7wt% 的颗粒 (颗粒 D-3)。

除使用此处制得的催化剂混合物外, 按照实施例 1 中所述的同样的步骤, 得到贵金属负载量达 14 克/立方英尺的涂覆催化剂。

#### 实施例 4

这是一个不按本发明的对比实施例, 其负载贵金属的颗粒不含锆。按照实施例 1 中所述的步骤, 但用  $\text{CeO}_2$  颗粒替代 A-1 和 B-1 (Zr 改性的  $\text{CeO}_2$  颗粒), 分别用含 Rh 和 Pt/Pd 的水溶液按前述方式浸渍, 得到贵金属负载量达 14 克/立方英尺的催化剂。

#### 实施例 5

这是另一个不按本发明的对比实施例。此处所有的三种贵金属均负载于同一颗粒上。取实施例 1 中所述的 1 份含 Rh 的水溶液和 5 份含 Pt/Pd 的水溶液组成混合物, 然后用此混合物溶液浸渍颗粒 B-1, 之后按实施例 1 所述的进行干燥和煅烧; 称出 14 克如此制得的颗粒, 然后按实施例 1 所述步骤与 500 克 E-1 混合, 得到贵金属负载量达 14 克/立方英尺的涂覆的催化剂。

#### 实施例 6

这是又一个不按本发明的对比实施例。本实施例中, 贵金属一起涂覆于颗粒混合物上。取 500 克 E-1、2.3 克 A-1 和 11.5 克 B-1。按实施例 1 所述, 球磨后, 涂覆于蜂窝状基体上, 干燥, 煅烧; 用与实施例 1 中相同的含 Pt/Pd 的水溶液浸渍, 120°C 下干燥, 600°C 下煅烧。之后, 用

与实施例 1 中相同的含 Rh 的水溶液浸渍，干燥和煅烧也与实施例 1 中所述相同。得到贵金属负载量达 14 克/立方英尺的催化剂。

#### 催化剂的测试：

实施例 1—6 中所述的制得的催化剂在 900℃下、空气中炉中老化 10 小时。老化的催化剂在流动反应器中进行评估，采用 Gandhi 等人在 SAE 论文 760201 中所述的实验室氧化还原扫描试验，该论文题目为“三元催化剂的实验室评估”。在这些氧化还原扫描试验中，氧化还原比  $R = (P_{CO} + P_{H_2} + 9P_{C_3H_6} + 10P_{C_3H_8}) / (P_{NO} + 2P_{O_2})$ ，其中  $R > 1$  代表总体上还原性的气体混合物， $R = 1$  代表化学计量的气体混合物， $R < 1$  代表总体上氧化性的气体混合物。

在这些试验中，原料气是 1.2% CO、1500 ppm  $C_3H_6$ 、1000 ppm  $NO_x$ 、20 ppm  $SO_2$ 、10%  $H_2O$  和 0.6~1.4%  $O_2$  的混合物，余量为  $N_2$ 。反应温度为 400℃，空速为 55,000  $hr^{-1}$ ，氧化还原值  $R = 1$ 。下列表 I 中列出了转化率：

表 I

催化剂	转化率 (%)		
	CO	HC	$NO_x$
实施例 1	90.8	93.2	90.4
实施例 2	88.8	90.4	89.5
实施例 3	91.2	95.4	89.8
实施例 4	76.5	78.4	68.3
实施例 5	74.6	75.2	65.7
实施例 6	65.4	68.3	45.8

从这些实施例可以看出，本发明实施方案的催化剂实施例 1~3，对于转化尾气来说，其催化转化效率要比那些不按本发明的对比实施例 4~6 显著地高。

本发明实施例 1 所制的催化剂也进行了车辆试验。所用的车辆为 1.3 升的 1995 型 Fiesta。所用的试验程序 (driving cycle) 为 MV-Euro。结果示于表 II 中。催化剂在测功计 (dynamometer) 上以 50,000 英里进行老化。

表 II

	HC+NO <sub>x</sub> (g/km)	CO (g/km)
所提出的标准	1.86	6.09
装催化剂的尾管尾气	1.699	1.375

可以看出，本实施方案的催化剂似乎有潜力满足那些所提出的车辆排放物的标准。